

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068446

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/02
B32B 27/00
C08F 32/00
C08G 61/08
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-259406

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 29.08.2001

(72)Inventor : OTSUKI TOSHITAKA
ZEN SHINICHIRO

(54) PLASTIC SUBSTRATE FOR ELECTROLUMINESCENCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent electricity conductive film, which has transparency, which can be used as a transparent electricity conductive substrate for electroluminescence, and is excellent in adhesion and in heat resistance.

SOLUTION: It is the plastic substrate for electroluminescence, which is laminated with the transparent electricity conductive tin film to the film consisting of an annular olefin system polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

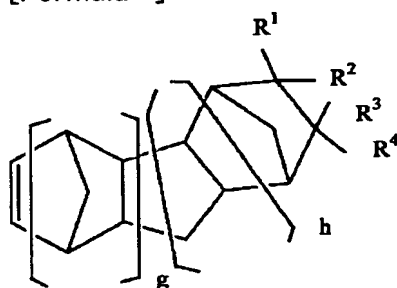
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The plastic plate for electroluminescence which carried out the laminating of the transparent conductive thin film to the film which consists of an annular olefin system polymer.

[Claim 2] The plastic plate for electroluminescence according to claim 1 which is the polymer obtained by carrying out ring opening polymerization of the polymer obtained by carrying out the addition polymerization of the specific monomer which consists at least of a kind of annular olefin derivative by which the above-mentioned annular olefin system polymer is expressed with the following general formula (1), or this monomer and a copolymerizable copolymeric monomer and/or the specific monomer which consists at least of a kind of annular olefin derivative expressed with the following general formula (1), or this monomer and a copolymerizable copolymeric monomer, or its hydrogenation object.

[Formula 1]



..... (1)

R1-R4 become independent among [type, respectively. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, A cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, a halogen atom, a halogenated hydrocarbon radical, - The polar group expressed with CR6R7nSi(OR5) mR8 (3-m), -(CR six R7) nSi(R9R10) OSi(OR5) mR8 (3-m), -C(O) O(CH2) nSi(OR5) mR8 (3-m), or -(CH2) kX is shown. Here, X shows the polar group which consists of -C(O) OR11, -OC(O) R12, -C(O) OH, -OR13, -OH, -CN, and -NR 14R15. R5 shows the alkyl group or aryl group of 1-10, R6-R10 show independently a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, respectively, g is the integer of 0-3, h is the integer of 0-3, and g+h is 0-4. m is the integer of 0-3, n is the integer of 0-5, R11-R15 show a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkenyl radical, an aryl group, cycloalkyl radicals, and these halogenation radicals, and k shows the integer of 0-3. Moreover, R1, R2 or the BINIRIDENIRU radical formed by R3 and R4, and the imide radical formed by R1, R2 and R1, R3 or R3, and R4, R2 and R4 are also contained in R1-R4.]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plastic plate for electroluminescence which carried out the laminating of the transparent conductive thin film to the film which consists of an annular olefin system polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is observed as a favorite of the next-generation display on which the electroluminescence display has the descriptions, such as a low-battery drive with quick possibility of thin-shape-izing and speed of response, and a low power, and replaces them with LCD to the conventional display. Especially, about thin-shape-izing, an electroluminescence display is an advantageous method and the further thin-shape-izing and lightweight-ization of it are attained by replacing an electrode substrate ingredient with plastic film from glass.

[0003] Conventionally, as an electrode for electroluminescence, what carried out the laminating of the metallic-oxide film which consists of indium oxide, a zinc oxide, tin oxide, etc. has been used on a glass substrate. However, in order to meet the demand of lightweight-izing to an electroluminescent element, thin-shape-izing, and shock-proof amelioration, it replaces with glass as a transparent conductive substrate, and the attempt which uses plastic film is examined. For example, it is indicated by JP,11-48388,A as plastic film that polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), polyarylate (PAR), polyacrylate, a polycarbonate (PC), polyethylene, polypropylene, etc. can be used. However, in order to use these plastic material as a transparent conductive substrate ingredient for electroluminescence, there is a trouble that the plastic film which is insufficient of transparency, and the thermal resistance which is insufficient of the adhesion of the transparent conductive film are insufficient etc., and the actual condition has not resulted in utilization.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the transparent conductive film excellent in high transparency usable as a transparent conductive substrate for electroluminescence, the adhesion of the transparent conductive film, and thermal resistance in view of such a situation. Moreover, by using the transparent conductive film of this invention for a surprising thing, when the transparent conductive film which used conventional plastic film was used, even if it compared [not to mention] with the glass substrate, it also became clear that the electroluminescence panel in which a vivid display property is shown is obtained.

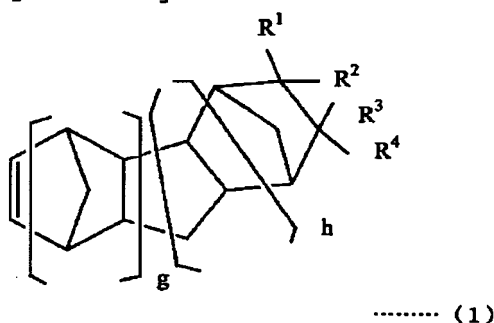
[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the plastic plate for

electroluminescence which carried out the laminating of the transparent conductive thin film to the film which consists of an annular olefin system polymer. Here as the above-mentioned annular olefin system polymer The polymer obtained by carrying out the addition polymerization of the specific monomer (henceforth "a specific monomer") which consists at least of a kind of annular olefin derivative expressed with the following general formula (1), or this specific monomer and a copolymerizable copolymeric monomer, And/or, the polymer obtained by carrying out ring opening polymerization of the specific monomer which consists at least of a kind of annular olefin derivative expressed with the following general formula (1), or this specific monomer and a copolymerizable copolymeric monomer, or its hydrogenation object is desirable.

[0006]

[Formula 2]



[0007] R¹-R⁴ become independent among [type, respectively. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, A cycloalkyl radical, an aryl group, an alkenyl radical, a halogen atom, a halogenated hydrocarbon radical, -CR⁶R⁷nSi(OR⁵)mR⁸ (3-m), -(CR six R⁷)nSi(R⁹R¹⁰)OSi(OR⁵)mR⁸ (3-m), -C(O)O(CH₂)nSi(OR⁵)mR⁸ (3-m), or the polar group expressed with -(CH₂)_kX is shown. Here, X shows a consisting [of -C(O)OR¹¹, -OC(O)R¹², -C(O)OH, -OR¹³, -OH, -CN, and -NR¹⁴R¹⁵] polar group. R⁵ shows the alkyl group or aryl group of 1-10, R⁶-R¹⁰ show independently a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, respectively, g is the integer of 0-3, h is the integer of 0-3, and g+h is 0-4. m is the integer of 0-3, n is the integer of 0-5, R¹¹-R¹⁵ show a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, an alkenyl radical, an aryl group, cycloalkyl radicals, and these halogenation radicals, and k shows the integer of 0-3. Moreover, R¹, R² or the BINIRIDENIRU radical formed by R³ and R⁴, and the imide radical formed by R¹, R² and R¹, R³ or R³, and R⁴, R² and R⁴ are also contained in R¹-R⁴.]

[0008]

[Embodiment of the Invention] The specific monomer which is the radical on which at least one of the specific monomers expressed with the above-mentioned general formula (1) of R¹-R⁴ has a polarity is desirable at the point of excelling in the adhesion of the plastic film and the metal oxide film which are obtained, and especially the polymer whose polar groups are an ester group and a carboxyl group is excellent in the balance of a hue, water absorption, etc.

[0009] As an example of a specific monomer, a bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 1-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 7-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5, a 6-dimethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-n-butyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-isobutyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-pentyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-hexyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-heptyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-octyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-DESHIRU bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dodecyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-methoxycarbonyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-methyl-methoxycarbonyl

bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-ethoxycarbonyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-propoxy carbonyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-butoxycarbonyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-cyano bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-amino bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-(N and N-diethylamino)-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-hydroxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-methoxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-trimethoxysilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Trimethoxysilyl-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dimethoxy chlorosilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dimethoxy chlorosilyl-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-methoxy chloro MECHIRUSHIRIRU bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dimethoxy chlorosilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-methoxy hydride MECHIRUSHIRIRU bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dimethoxy hydride silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-methoxy dimethylsilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-triethoxy silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Triethoxy silyl-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-diethoxy chlorosilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Ethoxy chloro-methyl silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-diethoxy hydride silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-ethoxy dimethylsilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-ethoxy diethyl silyl-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-propoxy dimethylsilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-tripropoxy silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-triphenoxy silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-trimethoxysilyl methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-(2-trimethoxysilyl) ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-(2-dimethoxy chlorosilyl) ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-(1-trimethoxysilyl) ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-(2-trimethoxysilyl) propyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-(1-trimethoxysilyl) propyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-triethoxy silyl ethyl-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dimethoxymethyl silyl methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-trimethoxy propyl silyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, Bicyclo [2.2.1] hept-2-en derivatives, such as a 5-TORIETOKISHI siloxy-dimethylsilyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, Tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-propyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isobutyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-hexyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-cyclohexyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-stearyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 5 and 10-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 2 and 10-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8 and 9-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethyl-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 11 and 12-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 2, 7, and 9-trimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 9-ethyl -2 and 7-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, The 9-isobutyl -2 and 7-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 9, 11, and 12-trimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 9-ethyl -11 and 12-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, the 9-isobutyl -11, and 12-dimethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 5, 8 and 9, and 10-tetramethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-isopropyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethylidene-9-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-isopropyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propylidene-9-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17,

10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-isopropyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropylidene-9-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-chloro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-BUROMO tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-fluoro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8 and 9-dichloro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-ethoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-propoxy carbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-isopropoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-n-butoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl-8-ethoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl-8-n-propoxy carbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl-8-isopropoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl-8-n-butoxycarbonyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-cyano tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-amino tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-(N and N-diethylamino)-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-hydroxy tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methoxy tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, N-cyclohexyl dicarboximide tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-trimethoxysilyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-triethoxy silyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-methyl dimethoxy silyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, 8-TORIETOKISHI siloxy-dimethylsilyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen, Which tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, a 10]-3-dodecen derivative, hexa cyclo [--- 6. --- 6.1. --- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene --- 12-methyl hexa cyclo [--- 6. --- 6.1. --- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene --- 12-ethyl hexa cyclo [--- 6. --- 6.1. --- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene --- 12-isobutyl hexa cyclo [--- 6. --- 6.1. --- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene --- 1, 6, and 10-trimethyl-12-isobutyl hexa cyclo [--- 6. --- 6.1. --- hexa cyclo [, such as 13, 6.110, 13.02, 7.09, and 14]-4-heptadecene, --- 6. --- 6.1. --- 13, 6.110, 13.02, 7.09, and a 14]-4-heptadecene derivative --- 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, octacyclo [8.012, 17]-5-DOKOSEN, 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, 15-methyl octacyclo [8.012, 17]-5-DOKOSEN, octacyclo [8., such as 8.8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, 16.03, and 15-ethyl octacyclo [8.012, 17]-5-DOKOSEN, --- 8.0.12, 9.14, 7.111 and 18.113, and 16. --- 03 and 8.012 --- A 17]-5-DOKOSEN derivative and PENTA cyclo [6. 6.1.13, 6.02, 7.09, 14]-4-hexa decene, 1 and 3-dimethyl PENTA cyclo [--- 6.6.1.13 and 6. --- 02, 7.09, 14]-4-hexa decene, 1, and 6-dimethyl PENTA cyclo [6. --- 6.1.13, 6.02, and 7. --- 09 and 14]-4-hexa decene, 15, and 16-PENTA cyclo [--- 6. --- 6. --- PENTA cyclo [, such as 1.13, 6.02, 7.09, and 14]-4-hexa decene, --- 6. --- 6. --- 1.13, 6.02, 7.09, and a 14]-4-hexa decene derivative --- -5-ray KOSEN heptacyclo [--- 8.7.0.12 and 9. --- 14, 7.111, and 17. --- 03, 9.012, and 16] --- heptacyclo [--- 8.8.0.12 and 9. --- 14, 7.111, and 18. --- heptacyclo [, such as 03, 8.012, and 17]-5-HENEIKOSEN, --- 8.7.0.12 and 9. --- 14, 7.111, and 17. --- 03, 9.012, and a 16]-5-ray KOSEN derivative --- tricyclo [--- 4. --- 3.0.12, 5]-3-decene, and 2-methyl tricyclo [--- 4. --- 3.0.12 and 5]-3-decene --- 5-methyl tricyclo [--- 4. --- tricyclo [, such as 3.0.12 and 5]-3-decene, --- 4. --- 3.0.12 and a 5]-3-decene derivative --- tricyclo [--- 4. --- 4.0.12, 5]-3-undecene, and 10-methyl tricyclo [--- 4. --- tricyclo [, such as 4.0.12 and 5]-3-undecene, --- 4. --- 4.0.12 and a 5]-3-undecene derivative --- PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4-pentadecene, 1 and 3-dimethyl PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4-pentadecene, 1 and 6-dimethyl PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13]-4-pentadecene, 14 and 15-dimethyl PENTA cyclo [--- 6. --- 5. --- PENTA cyclo [, such as 1.13, 6.02, 7.09, and 13]-4-pentadecene, --- 6. --- 5. --- 1.13, 6.02, 7.09, and a

13]-4-pentadecene derivative -- PENTA cyclo [7. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]-3-pentadecene, 8.7.0.13, 6.110 and 17.112, 15.02, and heptacyclo [7.011, 16]-4-ray KOSEN, 10.9.1.14, 7.113 and 20.115, 18.03, 8.02, and nonacyclo [10.012, 21.014, 19]-5-pen TAKOSEN, PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]-3-hexa decene, 11-methyl-PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]-3-hexa decene, 11-ethyl-PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]-3-hexa decene, 10 and 11-dimethyl-PENTA cyclo [8. 4.0.12, 5.19, 12.08, 13]-3-hexa decene, HENEIKOSEN heptacyclo [-- 8. -- 8.0. -- 14, 7.111.18.113, and 16. -- 03, 8.012, and 17]-5- HENEIKOSEN 15-methyl-heptacyclo [-- 8. -- 8.0. -- 14, 7.111.18.113, and 16. -- 03, 8.012, and 17]-5- HENEIKOSEN TORIMECHIRU-heptacyclo [-- 8. -- 8.0. -- 14, 7.111.18.113, and 16. -- 03, 8.012, and 17]-5- 10.10.1.15, 8.114 and 21.116, 18.02, 11.04, and nonacyclo [9.013, 22.015, 20]-5-hexa KOSEN, A 5-phenyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-methyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-benzyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-tolyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 -(ethyl phenyl)- Bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 -(isopropyl phenyl)- Bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 1, 4-methano - 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene, 1, 4-methano - 1, 4, 4a, A 5, 10, and 10a-hexahydro anthracene, a cyclopentadiene-acenaphthylene adduct, A 5-ethylidene bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 -(alpha-naphthyl)- A bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-anthracenyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-en, etc. can be mentioned. These specific monomers are independent, or two or more sorts can be used together and used for them.

[0010] The polymer which copolymerized the above-mentioned specific monomer, the copolymerizable copolymeric monomer (A), and the (olefin compound) can also be used for the annular olefin system addition polymer of this invention. As a copolymerizable copolymeric monomer (A) Ethylene, a propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra-decene, 1-hexa decene, To alpha-olefins, such as 1-octadecene, cyclopentene, and cyclo, cycloolefins, such as KISEN, Nonconjugated diene, such as 1, 4-hexadiene, the 4-methyl -1, 4-hexadiene, the 5-methyl -1, 4-hexadiene, 1, 7-OKUTA diene, and a dicyclopentadiene, can be mentioned.

[0011] Although the class of the copolymeric monomer (A) concerned is chosen according to the property for which the polymer finally obtained is asked when using the above-mentioned copolymeric monomer (A) and a (olefin compound) as a copolymeric monomer Usually, while it is desirable to use ethylene, big polymerization activity is acquired and the invert ratio to a polymer becomes large in this case as compared with the case where other copolymeric monomers are used, the glass transition temperature (Tg) of the polymer obtained is easily controllable. Although the amount of the copolymeric monomer (A) used is suitably defined according to the property for which the polymer obtained is asked, usually let the values of the weight ratio of a specific monomer / copolymeric monomer be 100 / 0 - 10/90, and the amount that serves as the range of 100 / 0 - 20/80 preferably.

[0012] it was chosen out of the titanium compound, the zirconium compound, and the vanadium compound as a catalyst for compounding the above-mentioned addition polymer -- a kind and the organoaluminium compound as a co-catalyst are used at least. Here, a titanium tetrachloride, a titanium trichloride, etc. can be mentioned as a titanium compound, and bis(cyclopentadienyl) zirconium chloride, bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride, etc. can be mentioned as a zirconium compound.

[0013] furthermore -- as a vanadium compound -- general formula (OR) VO a Xb Or V(OR) c Xd -- [-- however, R -- a hydrocarbon group and X -- a halogen atom -- it is -- 0<= -- a<=3, 0<=b<=3, 2 <=(a+b) <=3, and 0<= -- it is c<=4, 0<=d<=4, and 3 <=(c+d) <=4.] It comes out and the vanadium compounds expressed or these electronic supply addition products are used. As

the above-mentioned electron donor, nitrogen-containing electron donors, such as oxygenated electron donors, such as ester of alcohol, phenols, a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid, an organic acid, or an inorganic acid, the ether, an acid amide, an acid anhydride, and alkoxysilane, ammonia, an amine, nitril, and isocyanate, etc. are mentioned.

[0014] Furthermore, at least one sort chosen from what has at least one aluminum-carbon to carbon bond or aluminum-hydrogen bond as an organoaluminium compound as a co-catalyst is used. the ratio [as opposed to a vanadium atom in the ratio of the vanadium compound in the case of using a vanadium compound in the above, and an organoaluminium compound] (aluminum/V) of an aluminum atom -- two or more -- it is -- desirable -- 2-50 -- it is the range of 3-20 especially preferably.

[0015] Moreover, as a polymerization catalyst, the catalyst which forms periodic-table 8 group's cation complex or cation complexes, such as nickel, Pd, and Co, can also usually be used. As a typical thing, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$, $[\text{Pd}(\text{PhCN})_4][\text{SbF}_6]$, G mu-chloro-screw Pd (6-methoxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en - and -5sigma, 2pi) (it abbreviates to "I" hereafter.) I and methylalumoxane (it abbreviates to "MAO" hereafter.) I, AgSbF₆, I and AgBF₄, 2 and AgSbF₆, 2 and AgBF₄, [(eta³-clo chill) Pd (cyclo-octadiene)], [PF₆], (eta³-aryl) (eta³-aryl) [(1, 5-cyclo-octadiene) Pd (Cl) (CH₃)], PPh₃, NaB[3, 5-(CF₃)₂C₆H₃] 4, [(eta³-clo chill) nickel (cyclo-octadiene)], [B(CF₃) (2C₆H₄) 4], NiBr(NPMe₃) 4, and MAO, nickel (octoate)₂ and MAO, nickel (octoate)₂, B (C₆F₅)₃, the reactant of AlEt₃, nickel (octoate)₂, and HSbF₆, BF₃ and Et₂O, the reactant of AlEt₃, nickel (octoate)₂, and HSbF₆, BF₃, and Et₂ -- the reactant of O and AlEt₃ -- The reactant of nickel (octoate)₂ and HSbF₆, and AlEt₂F, The reactant of nickel (octoate)₂ and HSbF₆, the reactant of AlEtF₂, nickel (naphthoate)₂, and HSbF₆, BF₃ and Et₂O, the reactant of AlBu₃, nickel (naphthoate)₂, and HSbF₆, and the reactant of B (C₆F₅)₃ and AlEt₃, nickel (octoate)₂, Ph₃C, B (C₆F₅)₃ and AlEt₃, Toluene-nickel (C₆F₅)₂, Xylene-nickel (C₆F₅)₂, Mesitylene-nickel (C₆F₅)₂, Co (neo decanoate), MAO, etc. are mentioned.

Furthermore, the transition metal complex compound of a publication can also be used for an application-for-patent No. 132054 [2001 to] specification.

[0016] As a solvent used for a polymerization reaction, to cyclo, KISAN, a cyclopentane, Alicyclic hydrocarbon solvents, such as methylcyclopentane, a pentane, a hexane, Aliphatic hydrocarbon solvents, such as a heptane and an octane, benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon solvents, such as a xylene, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, Ester solvent, such as halogenated hydrocarbon solvents, such as a chlorobenzene, ethyl acetate, and butyl acetate, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran and dimethoxyethane, gamma-butyrolactone, The solvent chosen from propylene glycol, wood ether, nitromethane, N-methyl pyrrolidone, a pyridine, N, N'-dimethyl imidazolidinone, dimethylformamide, dimethylacetamide, etc. is used.

[0017] On the other hand, the ring-opening-polymerization object of this invention is compounded by metathesis ring opening polymerization.

The ring-opening-polymerization reaction in <ring-opening-polymerization catalyst> this invention is performed to the bottom of existence of a metathesis catalyst. At least one sort as which this metathesis catalyst was chosen from the compound of (a) W, and Mo and Re, (b) The periodic table IA group element of DEMINGU (for example, Li, Na, K, etc.), IIA group elements (for example, Mg, calcium, etc.), an IIB group element a (Zn, Cd, Hg, etc. and IIIA(s)) group element (for example, B --) [for example,] IVA group elements (for example, Si, Sn, Pb, etc.), such as aluminum, or an IVB group element It is (for example, compounds, such as Ti and Zr), and is the catalyst which consists of at least one sort chosen from what has this at least one

element-carbon to carbon bond or this element-hydrogen bond of combination. Moreover, in order to raise the activity of a catalyst in this case, the below-mentioned (c) additive may be added.

[0018] (a) as the example of representation of the compound of W suitable as a component, Mo, or Re -- WCl_6 , MoCl_5 , and ReOCl_3 etc. -- the compound of a publication can be mentioned [-- of 6th line 8th page right upper column / of the 8th page left lower column / of the 17th line / of JP,1-132626,A]. (b) The compound of a publication can be mentioned [-- of 18th line 8th page lower right **** / of JP,1-132626,A / of the 8th page right upper column / of three lines /, such as n-C₄H₉Li, 3 (C two H₅) aluminum, 2 (C two H₅) AlCl, 1.5 (C₂H₅) AlCl_{1.5}, AlCl (C two H₅)₂, methylalumoxane, and LiH,] as an example of a component. As an example of representation of the (c) component which is an additive, although alcohols, aldehydes, ketones, amines, etc. can use suitably, the compound further shown in the -- of 16 lines 9th page left upper column of the 17th line of the 8th page lower right **** of JP,1-132626,A can be used.

[0019] Usually let "(a) component:specification monomers" be the range used as 1:500 to 1:50,000, and the range preferably set to 1:1,000 to 1:10,000 by the mole ratio of the above-mentioned (a) component and a specific monomer as amount of the metathesis catalyst used. (a) the rate of a component and the (b) component -- a metal atomic ratio -- (a): (b) -- 1:1-1:50 -- it considers as the range of 1:2-1:30 preferably. (a) the rate of a component and the (c) component -- a mole ratio -- (c): (a) -- 0.005:1-15:1 -- it considers as the range of 0.05:1-7:1 preferably.

[0020] As a solvent (solvent of the solvent which constitutes a molecular weight modifier solution, a specific monomer, and/or a metathesis catalyst) used in a <solvent for polymerization reaction> ring-opening-polymerization reaction For example, alkanes, such as a pentane, a hexane, a heptane, an octane, a nonane, and Deccan Cycloalkanes, such as a cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, a decalin, and norbornane Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, and a cumene, Hexamethylene jib ROMIDO chloro butane, a BUROMO hexane, a methylene chloride, and a dichloroethane -- Halogenation alkanes, such as a chlorobenzene, chloroform, and tetrachloroethylene, Compounds, such as aryl halide, ethyl acetate, n-butyl acetate, acetic-acid iso-butyl, being able to mention ether, such as saturation carboxylate, such as methyl propionate and dimethoxyethane, dibutyl ether, a tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, etc., these are independent -- it is -- it can mix and use. Aromatic hydrocarbon is [among these] desirable. As amount of the solvent used, "a solvent:specification monomer (weight ratio)" is usually made into the amount used as 1:1-10:1, and let it be the amount preferably set to 1:1-5:1.

[0021] <Molecular weight modifier> Although polymerization temperature, the class of catalyst, and the class of solvent can also perform accommodation of the molecular weight of the ring breakage (**) polymer obtained, in this invention, it adjusts by making a molecular weight modifier live together in the system of reaction. As a suitable molecular-weight modifier, alpha olefins and styrene, such as ethylene, a propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, and 1-decene, can be mentioned here, for example, and 1-butene and especially 1-hexene are [among these] desirable. these molecular weight modifiers are independent -- it is -- two or more sorts can be mixed and used. As amount of the molecular weight modifier used, 0.005-0.6 mols are preferably made into 0.02-0.5 mols to one mol of specific monomers with which a ring-opening-polymerization reaction is presented.

[0022] In the ring-opening-polymerization process for acquiring a ring-opening-polymerization object, although ring opening polymerization of the above-mentioned specific monomer may be

carried out independently, ring breakage copolymerization of a specific monomer and a copolymeric monomer (B) concerned may be carried out. In this case, as an example of the copolymeric monomer (B) used, cycloolefins, such as cyclobutene, cyclopentene, a cyclo heptene, and a dicyclopentadiene, can be mentioned. As a carbon number of a cycloolefin, 4–20 are 5–12 desirable still more preferably. In addition, although the amount of the copolymeric monomer used is suitably defined according to the property for which the polymer obtained is asked, usually let the values of the weight ratio of a specific monomer / copolymeric monomer (B) be 100 / 0 – 10/90, and the amount that serves as the range of 100 / 0 – 20/80 preferably. Furthermore, ring opening polymerization of the specific monomer may be carried out to the bottom of existence of the unsaturated hydrocarbon system polymer which includes two or more double bonds between carbon-carbon in principal chains, such as conjugated diene compounds, such as polybutadiene and polyisoprene, a styrene-butadiene copolymer, an ethylene-nonconjugated diene copolymer, and poly norbornene. Moreover, the above-mentioned ring breakage (**) polymer can be cyclized by the Friedel Kraft reaction, and can be used, and this can also be hydrogenated and used further.

[0023] Although it is used even when the ring breakage (**) polymer obtained as mentioned above remains as it is, the hydrogenation (**) polymer which hydrogenated this further and was obtained is useful as a raw material of shock-proof large resin.

[0024] a <catalysts-for-hydrogenation> hydrogenation reaction -- the usual approach, i.e., the solution of a ring breakage (**) polymer, -- catalysts for hydrogenation -- adding -- this -- ordinary pressure -- it is carried out 300 atmospheric pressures by making 0–200 degrees C of hydrogen gas of three to 200 atmospheric pressure act at 20–180 degrees C preferably. As catalysts for hydrogenation, what is used for the hydrogenation reaction of the usual olefin nature compound can be used. A heterogeneous catalyst and a homogeneous catalyst are mentioned as these catalysts for hydrogenation.

[0025] As a heterogeneous catalyst, the solid-state catalyst which made support, such as carbon, a silica, an alumina, and a titania, support precious metal catalyst matter, such as palladium, platinum, nickel, a rhodium, and a ruthenium, can be mentioned. Moreover, as a homogeneous catalyst, naphthenic-acid nickel / triethylaluminum, nickel acetylacetonato / triethylaluminum, octenate cobalt / n-butyl lithium, titanocene dichloride / diethyl aluminum mono-chloride, an acetic-acid rhodium, a chloro tris (triphenyl phosphine) rhodium, a dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro hydronalium carbonyl tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro carbonyl tris (triphenyl phosphine) ruthenium, etc. can be mentioned. The gestalt of a catalyst is good even when powder is also granular.

[0026] These catalysts for hydrogenation are used at a rate that ring breakage (**) polymer:catalysts for hydrogenation (weight ratio) are set to 1:1x10⁻⁶–1:2. Thus, by hydrogenating, the hydrogenation (**) polymer obtained becomes what has the outstanding thermal stability, and the property does not deteriorate with heating at the time of fabrication and the use as a product, either. here -- the rate of hydrogenation -- usually -- it is 90% or more still more preferably 70% or more preferably 50% or more.

[0027] Although the molecular weight of the annular olefin system polymer obtained by the approach of this invention is controllable by polymerization conditions etc., it is usually desirable that intrinsic viscosity (eta_{inh}) is the magnitude which serves as 0.4 – 1.5 dL/g preferably 0.2 to 5 dL/g. Moreover, as for the annular olefin system polymer by this invention, it is desirable that the range of 8,000–100,000, and weight average molecular weight (M_w) is 20,000–1, 000, and 000 for the polystyrene conversion number average molecular weight (M_n)

measured with gel permeation chromatography (GPC). The glass transition temperature of the annular olefin system polymer by this invention can be suitably controlled by changing also with classes of monomer to be used, therefore choosing a monomer. When using for this invention, it is desirable still more desirable that it is 120 degrees C – 350 degrees C, and the glass transition temperature of this polymer is 150 degrees C – 300 degrees C. When high thermal resistance is required, it is desirable to use an addition mold polymer.

[0028] Furthermore, various kinds of additives can be added to the annular olefin system polymer obtained by the approach of this invention. The example of representation of an additive is an antioxidant. As an anti-oxidant, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 4 and 4'-thio screw – (6-t-butyl-3-methyl phenol), – bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, and 1 and 1 '2, 2'-methylenebis (4-ethyl-6-t-butylphenol), 2,5-di-t-butylhydroquinone, pentaerythrityl tetrakis-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Phenolic antioxidants, such as octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, For example, a hydroquinone system anti-oxidant or a tris (4-methoxy -3, 5-diphenyl) FOSU fight, By being able to mention the Lynn system antioxidants, such as a tris (nonylphenyl) FOSU fight and a tris (2, 4-t-buthylphenyl) FOSU fight, and adding one sort of these antioxidants, or two sorts or more The oxidation stability which improved to the cycloolefin system polymer can be acquired.

[0029] As an example of other additives, for example, well-known additives, such as a release agent, a flame retarder, an antimicrobial agent, wood flour, a coupling agent, an ultraviolet ray absorbent, petroleum resin, a plasticizer, a coloring agent, lubricant, an antistatic agent, silicone oil, and a foaming agent, can be mentioned, and these can be blended suitably.

[0030] The film used for this invention can be obtained by the approach (the solution casting method) of casting the solution containing the above-mentioned polymer, or the approach of carrying out melting shaping of the above-mentioned polymer. When forming a sheet by the solution casting method, a leveling agent may be smoothly added for surface roughness to a sake with a small thing at the solution of a polymer. What can use leveling agents for coatings, such as a fluorine system nonionic surface active agent, an acrylic resin system leveling agent, and a silicone system leveling agent, and has good compatibility also in them as a leveling agent to the organic solvent which forms the solution of the polymer concerned, for example is desirable. Moreover, bridge formation catalysts, such as an acid compound, an alkaline compound, a salt compound, an amine compound, and an organometallic compound, can be added, and if needed, the polymer which contains a silyl radical among the annular olefin system polymers of this invention is heat-treated, after processing and fabricating, it can construct a bridge over a film sheet the 2nd order, and can also use them for it.

[0031] Thus, extension processing can also be further carried out and used for the produced film, and it can also be used without extension processing. what was extended in one shaft or the biaxial direction when extension processing was carried out -- any are sufficient. Moreover, annealing treatment may be performed after film production.

[0032] moreover, an additive well-known in the above-mentioned film and on a front face, for example, an easy lubricating agent, a rebound ace court agent, a desiccant, corrosion inhibitor, etc. -- addition -- or the coat may be carried out. Furthermore, it is also possible to perform well-known surface treatment, for example, corona treatment, a surface roughening process, and anchor coat processing on the above-mentioned film.

[0033] As thickness of the above-mentioned film, although there is especially no limit, it is desirable that it is 5–300 micrometers, and it is desirable that it is especially the range which is 50–260 micrometers. Film thickness has the weak waist of a film in less than 5 micrometers, and

difficulty is in the handling nature in the making process of an electroluminescence panel. On the other hand, if film thickness exceeds 300 micrometers, since the thickness of an electroluminescence panel becomes thick too much, it is not desirable.

[0034] In this invention, although it is used for it, carrying out the laminating of the transparent conductive thin film to the above-mentioned film, if it is the ingredient which has transparency and conductivity as a transparent conductive thin film, there will be especially no limit. As a typical thing, the thin film which consists of a monolayer of compound semiconductors, such as metal [, such as gold, silver copper, aluminum, and palladium,] and these alloy, tin-oxide, indium oxide, and indium oxide-tin (ITO) and a zinc oxide, and those mixture, a layered product, etc. is used. As the formation approach of the transparence electric conduction film, well-known approaches, such as vacuum evaporation technique, the sputtering method, the ion plating method, the plasma method, and a spray method, can be used. 1-1,000nm of thickness of a transparent conductive thin film is usually 5-500nm preferably.

[0035] As a surface-electrical-resistance value of a transparence conductive layer, it is usually desirable that they are 10-1,000ohm/**. In order to acquire a surface-electrical-resistance value lower than 10ohms / **, it is necessary to make thickness of a transparent conductive thin film very thick, and is not desirable from a manufacturing-cost side and a property (bending property etc.) side. On the other hand, in the case of a surface-electrical-resistance value higher than 1,000ohms / **, it becomes a problem in respect of the luminescence brightness at the time of using for an electroluminescence panel.

[0036]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention does not receive a limit at all according to these examples. In addition, the section in an example and especially % are the weight section and %, unless it refuses.

[0037] In addition, the following approach measured and estimated adhesion, the rate of a heat shrink, endurance (thermal resistance), and the vividness of a display.

(1) To the adhesion evaluation sample, slitting was put in, the friction test by the cellophane tape was performed, and the block count in 25 blocks which exfoliated was measured so that the ten 1mmx1mm ten piece x squares might be formed by the cutter.

(2) Based on the approach of the rate JIS C2318 of a heat shrink, the dimension M after 3-hour neglect was measured in the thermostat kept at the dimension L before heat treatment, and 150 degrees C **3 degrees C, and it asked for the rate of a heat shrink from the formula of $x(L-M) 100 / L$.

(3) Endurance (thermal resistance)

On 150-degree C conditions, the durability test was carried out for the evaluation sample for 100 hours, and the visual judgment of the description after operation was carried out.

(4) The display of the vividness prototype panel of a display of an electroluminescence panel was judged visually.

O : -- very much -- vivid **: -- it is not a little vivid.

x: It is not vivid.

[0038] The synthetic example 1 (composition of a specific polymer)

as a specific monomer -- 8-methyl-8-carboxymethyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen 1-hexene which are the 250 sections and a molecular weight modifier The 18 sections and the toluene 750 section were taught to the reaction container which carried out the nitrogen purge, and were heated at 60 degrees C. Toluene solution of the triethylaluminum (1.5 mols/(l.)) which is a polymerization catalyst at this WCl₆ was denaturalized with the 0.62

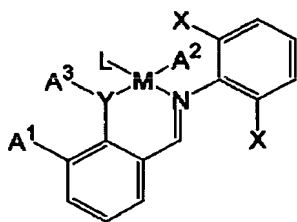
sections, and t-butanol and a methanol, the WCl₆ solution (concentration of 0.05 mols/l.) 3.7 section by which the mole ratio of t-butanol, a methanol, and a tungsten was set to 0.35:0.3:1 was added, heating churning was carried out at 80 degrees C for 3 hours, and the polymer solution was obtained. The polymerization invert ratio in this polymerization reaction was 97%, and the intrinsic viscosity (η_{inh}) of a polymer was 0.65. The 4,000 sections of the obtained polymer solution A were put into the autoclave, the 0.48 sections of RuHCl(CO) [P(C₆H₅)₃] 3 were added to this, heating churning of the hydrogen gas pressure was carried out on 100kg/cm² and conditions with a reaction temperature of 165 degrees C for 3 hours, and the hydrogenation reaction was performed. After cooling the obtained reaction solution, pressure was discharged into hydrogen gas and the hydrogenation polymer solution was obtained. After making this hydrogenation polymer solution solidify in a lot of methanols, it was made to dry and the hydrogenation polymer (annular olefin system polymer) (henceforth "Polymer A") was obtained.

[0039] Thus, it was 99.9% when the rate of hydrogenation was measured about the obtained hydrogenation polymer using ¹H-NMR. moreover -- this polymer -- DSC -- when glass transition temperature (T_g) was measured by law, it was 170 degrees C. Moreover, it was 120,000 when the weight average molecular weight (M_w) of polystyrene conversion was measured by the GPC method (solvent: tetrahydrofuran) about this polymer.

[0040] the bottom of a synthetic example 2 inert-gas ambient atmosphere -- setting -- the inside of an autoclave -- as a catalyst -- the following general formula (2) -- setting -- A¹ and A² -- a phenyl group and A³ -- nothing and L -- the triphenyl phosphine radical and X -- after CH (CH₃)₂ and M put in nickel and 75 micromole of the transition metal complex compound whose Y is an oxygen atom with nickel screw cyclo-octadiene 150 micromole and made the whole temperature 10 degrees C, ethylene permuted the inside of an autoclave. Keeping the temperature of the polymerization system of reaction at 10 degrees C, desiccation toluene 100ml is added and it is ethylene ** 2.5x10⁵. Under the conditions of Pa The place which added 5.2g (22.4 millimol) of 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetracyclo [4.4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen, and carried out polymerization reaction processing for 3 hours, 13g of annular olefin system addition copolymers of 98,000 was obtained for the weight average molecular weight of the polystyrene conversion for which it asked by the GPC method (solvent; tetrahydrofuran). thus, the glass transition temperature (T_g) of the obtained addition mold polymer (henceforth "Polymer B") -- DSC -- when measured by law, it was 280 degrees C.

[0041]

[Formula 3]



.....式 (2)

[0042] The cast film with a thickness of 100 micrometers was produced from example 1 polymer A, using a methylene chloride as a solvent, and the ITO layer with a thickness of 0.1 micrometers was made to form in this by the sputtering method. It asked for the adhesive trial and the rate of a heat shrink using a part of this transparence electric conduction film. The

result was summarized in Table 1. Moreover, the electroluminescence panel was made as an experiment in the following procedures using this transparency electric conduction film. After applying a quinolinol complex solution, the electroluminescence layer whose thickness is 50nm was made to form by carrying out removal processing of a solvent on the above-mentioned transparent conductive thin film. Subsequently, the electronic transportation luminous layer whose thickness it is thin from tris quinolate ARUMINAMU is 60nm was formed on the electroluminescence layer, and the magnesium / silver alloy (weight ratio 10:1) film (catholyte) whose thickness is 100nm were made to form with vacuum deposition on this electronic transportation luminous layer. Thus, the evaluation result of the produced electroluminescence panel was summarized in Table 1.

[0043] The cast film with a thickness of 100 micrometers was produced from the example duplex coalesce B, using toluene as a solvent, and the ITO layer with a thickness of 0.1 micrometers was made to form in this by the sputtering method. It asked for the adhesive trial and the rate of a heat shrink using a part of this transparency electric conduction film. The result was summarized in Table 1. Moreover, the electroluminescence panel was made as an experiment by the same approach as an example 1 using this transparency electric conduction film. Thus, the evaluation result of the produced electroluminescence panel was summarized in Table 1.

[0044] As example of comparison 1 plastic film, [by polyethylene terephthalate film [Toyobo Co., Ltd.] A4140] whose thickness is 188 micrometers was used, and also the transparency electric conduction film and the electroluminescence panel were created by the same approach as an example 1. These evaluation results were summarized in Table 1.

[0045] The glass substrate was used instead of example of comparison 2 plastic film, and also the electroluminescence panel of a glass substrate was created by the same approach as an example 1. These evaluation results are described all over Table 1.

[0046]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
透明導電フィルム 接着性 (剥離試験) 熱収縮率 (%)	0 0. 0 7	0 0. 0 3	8 0. 5 2	
エレクトロミネッセンスパネル 耐久試験後	変化無し	変化無し	表示異常有り	変化無し
エレクトロミネッセンスパネルの 表示の鮮やかさ	○	○	×	△

[0047]

[Effect of the Invention] By using the annular olefin system polymer of this invention as a plastic plate, it excels in adhesion with a transparent conductive thin film, and the rate of a heat shrink is small and the electroluminescence display excellent in endurance (thermal resistance) can be offered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-68446
(P2003-68446A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	3 K 0 0 7
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	A 4 F 1 0 0
C 0 8 F 32/00		C 0 8 F 32/00	4 J 0 3 2
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	4 J 1 0 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-259406(P2001-259406)

(22) 出願日 平成13年8月29日(2001.8.29)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 大月 敏敬

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 膳 信一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス用プラスチック基板

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロルミネッセンス用透明導電性基板として使用可能な高い透明性、透明導電性膜の密着性、耐熱性に優れた透明導電性フィルムを提供すること。

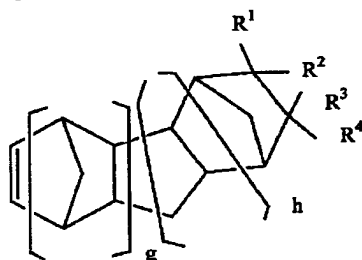
【解決手段】 環状オレフィン系重合体からなるフィルムに透明導電性薄膜を積層したエレクトロルミネッセンス用プラスチック基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状オレフィン系重合体からなるフィルムに透明導電性薄膜を積層したエレクトロルミネッセンス用プラスチック基板。

【請求項2】 上記環状オレフィン系重合体が、下記一般式(1)で表される少なくとも一種の環状オレフィン誘導体よりなる特定単量体もしくはこの単量体と共重合可能な共重合性単量体を付加重合して得られる重合体、および/または下記一般式(1)で表される少なくとも一種の環状オレフィン誘導体よりなる特定単量体もしくはこの単量体と共重合可能な共重合性単量体を開環重合して得られる重合体またはその水素添加物である請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス用プラスチック基板。

【化1】



..... (1)

【式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、 $-(CR^6R^7)_nSi(OR^8)_mR^{9(3-n)}$ 、 $-(CR^6R^7)_nSi(R^9R^{10})OSi(OR^8)_mR^{9(3-n)}$ 、 $-C(O)O(CH_2)_nSi(OR^8)_mR^{9(3-n)}$ 、または $-(CH_2)_nX$ で表される極性基を示す。ここで、 X は $-C(O)OR^{11}$ 、 $-OC(O)R^{12}$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-OR^{13}$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NR^{14}R^{15}$ からなる極性基を示す。 R^1 は1～10のアルキル基またはアリール基を示し、 $R^6 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、 g は0～3の整数、 h は0～3の整数であり、 $g+h$ が0～4である。 m は0～3の整数、 n は0～5の整数であり、 $R^{11} \sim R^{15}$ は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基およびこれらのハロゲン置換基、 k は0～3の整数を示す。また、 $R^1 \sim R^4$ には、 R^1 と R^2 または、 R^3 と R^4 で形成されるビニリデニル基、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 または、 R^3 と R^4 、 R^2 と R^4 で形成されるイミド基も含まれる。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状オレフィン系重合体からなるフィルムに透明導電性薄膜を積層したエレクトロルミネッセンス用プラスチック基板に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンスディスプレイは、従来のディスプレイに対して薄型化が可能、応答速度が速い、低電圧駆動、低消費電力などの特徴を有しており、LCDに代わる次世代ディスプレイの本命として注目されている。特に、エレクトロルミネッセンスディスプレイは、薄型化に関して有利な方式であり、電極基板材料をガラスからプラスチックフィルムに代えることにより、更なる薄型化、軽量化が可能となる。

【0003】従来、エレクトロルミネッセンス用電極としては、ガラス基板上に酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズなどからなる金属酸化物膜を積層したものが使用されてきた。しかしながら、エレクトロルミネッセンス素子に対する軽量化、薄型化、耐衝撃性改良の要求に応えるために、透明導電性基板としてガラスに代えて、プラスチックフィルムを使用する試みが検討されている。例えば、特開平11-48388号公報には、プラスチックフィルムとして、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリアリレート(PAR)、ポリアクリレート、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが使用できることが開示されている。ところが、これらプラスチック材料は、エレクトロルミネッセンス用透明導電性基板材料として用いるためには、透明性が不足している、プラスチックフィルムと透明導電性膜の密着性が不足している、耐熱性が不足しているなどの問題点があり、実用化には至っていないのが実状である。

【0004】

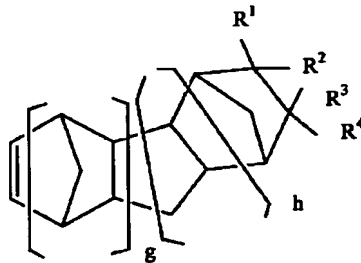
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑み、エレクトロルミネッセンス用透明導電性基板として使用可能な高い透明性、透明導電性膜の密着性、耐熱性に優れた透明導電性フィルムを提供することを目的としたものである。また、驚くべきことに、本発明の透明導電性フィルムを用いることにより、従来のプラスチックフィルムを使用した透明導電性フィルムを用いた場合はもちろんのこと、ガラス基板と比べても鮮やかな表示特性を示すエレクトロルミネッセンスパネルが得られることも明らかになった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、環状オレフィン系重合体からなるフィルムに透明導電性薄膜を積層したエレクトロルミネッセンス用プラスチック基板に関する。ここで、上記環状オレフィン系重合体としては、下記一般式(1)で表される少なくとも一種の環状オレフィン誘導体よりなる特定単量体(以下「特定単量体」ともいう)もしくはこの特定単量体と共重合可能な共重合性単量体を付加重合して得られる重合体、および/または下記一般式(1)で表される少なくとも一種の環状オレフィン誘導体よりなる特定単量体もしくはこの特定単量体と共重合可能な共重合性単量体を開環重合して得られる重合体またはその水素添加物が好ましい。

【0006】

【化2】



..... (1)

【0007】〔式中、R¹~R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、 $-(CR^6R^7)_nSi(OR^5)_mR^8$ 、 $-(CR^6R^7)_nSi(R^9R^{10})OSi(OR^5)_mR^8$ 、 $-(CH_2)_nX$ で表される極性基を示す。ここで、Xは $-C(O)OR^{11}$ 、 $-OC(O)R^{12}$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-OR^{13}$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-NR^{14}R^{15}$ からなるの極性基を示す。R⁵は1~10のアルキル基またはアリール基を示し、R⁶~R¹⁰はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1~20の炭化水素基を示し、gは0~3の整数、hは0~3の整数であり、g+hが0~4である。mは0~3の整数、nは0~5の整数であり、R¹¹~R¹⁵は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基およびこれらのハロゲン置換基、kは0~3の整数を示す。また、R¹~R⁴には、R¹とR²または、R³とR⁴で形成されるビニリデン基、R¹とR³、R¹とR⁴または、R²とR⁴、R²とR³で形成されるイミド基も含まれる。〕

【0008】

【発明の実施の形態】上記一般式(1)で表される特定単量体のうち、R¹~R⁴の少なくとも一つが極性を有する基である特定単量体は、得られるプラスチックフィルムと金属酸化膜との密着性に優れる点で好ましく、特に、極性基がエステル基、カルボキシル基である重合体は色相、吸水率などのバランスが優れている。

【0009】特定単量体の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、7-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヘ

4

ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-オクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ドデシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-プロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-アミノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(N, N-ジエチルアミノ)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリメトキシシリル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジメトキシクロロシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジメトキシクロロシリル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシクロロメチルシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジメトキシクロロシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシヒドリドメチルシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジメトキシヒドリドシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシジメチルシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリエトキシシリル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジエトキシクロロシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシクロロメチルシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジエトキシヒドリドシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシジメチルシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシジエチルシリル-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-プロポキシジメチルシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリプロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリフェノキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリメトキシシリルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-トリメトキシシリル)エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-ジメトキシクロロシリル)エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-トリメトキシシリル)エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-トリメトキシシリル)プロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-

(1-トリメトキシシリル)プロビルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリエトキシシリルエチル-7-オキサピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ジメトキシメチルシリルメチルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリメトキシプロビルシリルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリエトキシシロキシ-ジメチルシリルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどのピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-プロビルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ステアシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロビルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデ

セン、8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロビルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロビルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-プロモテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-プロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソプロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-n-プロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-イソプロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-アミノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-(N, N-ジエチルアミノ)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、N-シクロヘキシルジ

カルボキシイミドテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-トリメトキシシリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-トリエトキシシリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチルジメトキシシリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-トリエトキシシリルキシ-ジメチルシリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、などのテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘブタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘブタデセン、12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0⁹. 14] - 4-ヘブタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘブタデセン、1. 6. 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘブタデセンなどのヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘブタデセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン、15-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン、15-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセンなどのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘキサデセン、1. 3-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘキサデセン、1. 6-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘキサデセン、15. 16-ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘキサデセンなどのペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘキサデセン誘導体、ヘブタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}] - 5-エイコセン、ヘブタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセンなどのヘブタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}] - 5-エイコセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3-デセン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3-デセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3-デセンなどのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3-デセン誘導体、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3-ウンデセンなどのトリシクロ [4. 4. 0.

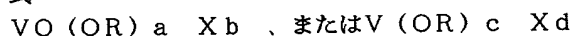
1^{2,5}] - 3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、1. 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、1. 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、14. 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセンなどのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ペンタデセン、ヘブタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4-エイコセン、ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5-ペンタコセン、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、11-エチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、10. 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、ヘブタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン、15-メチルヘブタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン、トリメチルヘブタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン、ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 5-ヘキサコセン、5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、1. 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1. 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加体、5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(α -ナフチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-アントラセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどを挙げることができる。これらの特定単量体は、単独で、または2種以上を併用して用いることができる。
【0010】本発明の現状オレフィン系付加重合体は、上記特定単量体と共重合可能な共重合性単量体(A)(オレフィン化合物)を共重合した重合体を用いることもできる。共重合可能な共重合性単量体(A)として

は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。

【0011】上記共重合性単量体(A)(オレフィン化合物)を共重合性単量体として用いる場合に、当該共重合性単量体(A)の種類は、最終的に得られる重合体に求められる特性に応じて選択されるが、通常、エチレンを用いることが好ましく、この場合には、他の共重合性単量体を用いる場合に比して、大きな重合活性が得られて重合体への転化率が大きくなると共に、得られる重合体のガラス転移温度(T_g)を容易に制御できる。共重合性単量体(A)の使用量は、得られる重合体に求められる特性に応じて適宜定められるが、通常、特定単量体/共重合性単量体の重量比の値が100/0~10/90、好ましくは100/0~20/80の範囲となる量とされる。

【0012】上記付加重合体を合成するための触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

【0013】さらに、バナジウム化合物としては、一般式



〔ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a+b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c+d) \leq 4$ である。〕で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加物が用いられる。上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

【0014】さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種が用いられる。上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウ

ム原子に対するアルミニウム原子の比(A1/V)が2以上であり、好ましくは2~50、特に好ましくは3~200の範囲である。

【0015】また、重合触媒としては、通常、周期律表8族のNi、Pd、Coなどのカチオン錯体またはカチオン錯体を形成する触媒を用いることもできる。代表的なものとして、 $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ 、 $[Pd(PhCN)_4][SbF_6]_2$ 、ジ-μ-クロロビス(6-メトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5-σ, 2π)Pd(以下、「I」と略す。)、Iとメチルアルモキサン(以下、「MAO」と略す。)、IとAgSbF₆、IとAgBF₄、 $[(\eta^3\text{-アリール})PdCl]_2$ とAgSbF₆、 $[(\eta^3\text{-アリール})PdCl]_2$ とAgBF₄、 $[(\eta^3\text{-クロチル})Pd(\text{シクロオクタジエン})][PF_6]$ 、 $[(1,5\text{-シクロオクタジエン})Pd(CH_3)(C_1)]$ とPPh₃とNaB[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄、 $[(\eta^3\text{-クロチル})Ni(\text{シクロオクタジエン})][B(CF_3)_2C_6H_4]_2$ 、NiBr(NPMe₂)₃とMAO、Ni(オクトエート)₂とMAO、Ni(オクトエート)₂とB(C₆F₅)₃とAlEt₃、Ni(オクトエート)₂とHSbF₆の反応物とBF₃・Et₂OとAlEt₃、Ni(オクトエート)₂とHSbF₆の反応物とBF₃・Et₂OとAlEt₃の反応物、Ni(オクトエート)₂とHSbF₆の反応物とAlEt₃・F、Ni(オクトエート)₂とHSbF₆の反応物とAlEtF₂、Ni(ナフトエート)₂とHSbF₆の反応物とBF₃・Et₂OとAlBu₃、Ni(ナフトエート)₂とHSbF₆の反応物とB(C₆F₅)₃とAlEt₃の反応物、Ni(オクトエート)₂とPh₃C・B(C₆F₅)₃とAlEt₃、Toluene・Ni(C₆F₅)₂、Xylene・Ni(C₆F₅)₂、Mesitylene・Ni(C₆F₅)₂、Co(ネオデカノエート)とMAO、などが挙げられる。さらに、特願2001-132054号明細書に記載の遷移金属錯体化合物を使用することもできる。

【0016】重合反応に用いる溶媒としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコール、ジメチルエーテル、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、ピリジン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどから選ばれた溶媒が用いられる。

【0017】一方、本発明の開環重合体は、メタセシス

開環重合により合成される。

<開環重合触媒>本発明における開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表ⅠA族元素（例えばLi、Na、Kなど）、ⅡA族元素（例えばMg、Caなど）、ⅢB族元素（例えばZn、Cd、Hgなど）、ⅣA族元素（例えばB、Alなど）、ⅤA族元素（例えばSi、Sn、Pbなど）、あるいはⅥB族元素（例えばTi、Zrなど）の化合物であって、少なくとも1つの該元素-炭素結合あるいは該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。また、この場合に触媒の活性を高めるために、後述の(c) 添加剤が添加されたものであってもよい。

【0018】(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、WC16、MoC15、ReOC13などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行～第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げることができる。(b) 成分の具体例としては、n-C4H9Li、(C2H5)3Al、(C2H5)2AlCl、(C2H5)1.5AlCl1.5、(C2H5)AlCl2、メチルアルモキサン、LiHなど特開平1-132626号公報第8頁右上欄第18行～第8頁右下欄第3行に記載の化合物を挙げることができる。添加剤である(c) 成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-132626号公報第8頁右下欄第16行～第9頁左上欄第17行に示される化合物を使用することができる。

【0019】メタセシス触媒の使用量としては、上記

(a) 成分と特定単量体とのモル比で「(a) 成分：特定単量体」が、通常、1：500～1：50、000となる範囲、好ましくは1：1、000～1：10、000となる範囲とされる。(a) 成分と(b) 成分との割合は、金属原子比で(a)：(b)が1：1～1：50、好ましくは1：2～1：30の範囲とされる。

(a) 成分と(c) 成分との割合は、モル比で(c)：(a)が0.005：1～15：1、好ましくは0.05：1～7：1の範囲とされる。

【0020】<重合反応用溶媒>開環重合反応において用いられる溶媒（分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および/またはメタセシス触媒の溶媒）としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロ

ロエタン、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどの、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化アリアルなどの化合物、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができる。これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常、1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。

【0021】<分子量調節剤>得られる開環（共）重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどのα-オレフィン類およびスチレンを挙げることができる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005～0.6モル、好ましくは0.02～0.5モルとされる。

【0022】開環重合体を得るための開環重合工程においては、上記の特定単量体を単独で開環重合させてもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体(B)とを開環共重合させてもよい。この場合に使用される共重合性単量体(B)の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。シクロオレフィンの炭素数としては、4～20が好ましく、さらに好ましくは5～12である。なお、共重合性単量体の使用量は、得られる重合体に求められる特性に応じて適宜定められるが、通常、特定単量体/共重合性単量体(B)の重量比の値が100/0～10/90、好ましくは100/0～20/80の範囲となる量とされる。さらに、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの共役ジエン化合物、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を2つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。また、上記開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化して用いることができ、さらに、これを水素添加して使用することもできる。

【0023】以上のようにして得られる開環（共）重合体は、そのままで用いられるが、これをさらに水素添加して得られた水素添加（共）重合体は、耐衝撃性の大

10

20

30

40

50

きい樹脂の原料として有用である。

【0024】＜水素添加触媒＞水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環（共）重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行われる。水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。

【0025】不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は、粉末でも粒状でもよい。

【0026】これらの水素添加触媒は、開環（共）重合体：水素添加触媒（重量比）が、1：1×10⁻⁶～1：2となる割合で使用される。このように、水素添加することにより得られる水素添加（共）重合体は、優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や製品としての使用時の加熱によっても、その特性が劣化することはない。ここに、水素添加率は、通常、50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【0027】本発明の方法によって得られる環状オレフィン系重合体の分子量は、重合条件などによって制御することができるが、通常、固有粘度（ η_{inh} ）が0.2～5 dL/g、好ましくは0.4～1.5 dL/gとなる大きさであることが好ましい。また、本発明による環状オレフィン系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算数平均分子量（ M_n ）が8,000～100,000、重量平均分子量（ M_w ）が20,000～1,000,000の範囲であることが好ましい。本発明による環状オレフィン系重合体のガラス転移温度は、用いる単量体の種類によっても異なり、従って単量体を選択することによって適宜制御することが可能である。本発明に用いる場合、該重合体のガラス転移温度は、120℃～350℃であることが好ましく、さらに好ましくは150℃～300℃である。高耐熱性が要求される場合には、付加重合体を使用することが好ましい。

【0028】さらに、本発明の方法によって得られる環状オレフィン系重合体には、各種の添加剤を添加することができる。添加剤の代表例は酸化防止剤である。酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、または例えばトリス(4-メトキシ-3,5-ジフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2,4-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を挙げることができる。これらの酸化防止剤の1種または2種以上を添加することにより、シクロオレフィン系重合体に向上した酸化安定性を得ることができる。

【0029】他の添加剤の具体例としては、例えば、離型剤、難燃剤、抗菌剤、木粉、カップリング剤、紫外線吸収剤、石油樹脂、可塑剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、シリコーンオイル、発泡剤などの公知の添加剤を挙げることができる。これらは適宜配合することができる。

【0030】本発明に用いられるフィルムは、上記重合体を含む溶液をキャストする方法（溶液流延法）、あるいは、上記重合体を熔融成形する方法により得ることができる。溶液流延法によってシートを形成する場合には、表面粗さを小さいものとするために、重合体の溶液にレベリング剤を添加してもよい。レベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤などの塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも、当該重合体の溶液を形成する有機溶媒に対して良好な相溶性を有するものが好ましい。また、本発明の環状オレフィン系重合体のうち、シリル基を含有する重合体は、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物などの架橋触媒を添加して、フィルム・シートに加工・成形したのち、必要に応じて、加熱処理して2次架橋して使用することもできる。

【0031】このようにして作製されたフィルムは、さらに延伸処理を実施して使用することもできるし、延伸処理無しに使用することも可能である。延伸処理を実施する場合、1軸、または、2軸方向に延伸されたものいずれでもかまわない。また、製膜後にアニール処理を施してもかまわない。

【0032】また、上記フィルム中もしくは表面上に、公知の添加剤、例えば易滑剤、ハードコート剤、防湿

10

20

30

40

50

剤、腐食防止剤などが添加もしくはコートされていてもかまわない。さらに、上記フィルム上に、公知の表面処理、例えばコロナ処理、粗面化処理、アンカーコート処理を行うことも可能である。

【0033】上記フィルムの膜厚としては、特に制限はないが、5～300 μ mであることが好ましく、50～260 μ mの範囲であることが特に好ましい。フィルム膜厚が5 μ m未満ではフィルムの腰が弱く、エレクトロルミネッセンスパネルの作製工程での取り扱い性に難がある。一方、フィルム膜厚が300 μ mを超えると、エ

レクトロルミネッセンスパネルの厚さが厚くなりすぎるため好ましくない。

【0034】本発明においては、上記フィルムに透明導電性薄膜を積層して使用するが、透明導電性薄膜としては、透明性および導電性を兼ね備えた材料であれば特に制限はない。代表的なものとしては、金、銀、銅、アルミニウム、パラジウムなどの金属およびこれらの合金、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛などの化合物半導体およびそれらの混合物の単層、積層体などからなる薄膜が用いられる。透明導電膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ法、スプレー法などの公知の方法を用いることができる。透明導電性薄膜の厚さは、通常、1～1,000nm、好ましくは5～500nmである。

【0035】透明導電層の表面抵抗値としては、通常、10～1,000 Ω/\square であることが好ましい。10 Ω/\square よりも低い表面抵抗値を得るためには、透明導電性薄膜の膜厚を非常に厚いものにする必要があり、製造コスト面、特性(曲げ特性など)面から好ましくない。一方、1,000 Ω/\square より高い表面抵抗値の場合には、エレクトロルミネッセンスパネルに用いた場合の発光輝度の点で問題となる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り、重量部および%である。

【0037】なお、密着性、熱収縮率、耐久性(耐熱性)、表示の鮮やかさは、下記の方法により測定・評価した。

(1) 密着性

評価試料に対して、カッターにより1mm \times 1mmの基盤目が10個 \times 10個形成されるように、切り込みを入れ、セロハンテープによる剥離試験を行い、25ブロック中における剥離したブロック数を測定した。

(2) 熱収縮率

JIS C 2318の方法に準拠し、熱処理前の寸法L、150 $^{\circ}$ C \pm 3 $^{\circ}$ Cに保たれた恒温槽中に3時間放置後の寸法Mを測定し、 $(L-M) \times 100/L$ の式から熱

収縮率を求めた。

(3) 耐久性(耐熱性)

評価試料を150 $^{\circ}$ Cの条件で、100時間耐久試験を実施し、実施後の性状を目視判定した。

(4) エレクトロルミネッセンスパネルの表示の鮮やかさ

試作パネルの表示を目視にて判定した。

○：非常に鮮やか

△：やや鮮やかさに欠ける。

×：鮮やかさに欠ける。

【0038】合成例1(特定重合体の合成)

特定単量体として8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 250部と分子量調節剤である1-ヘキセン 18部とトルエン750部を、窒素置換した反応容器に仕込み、60 $^{\circ}$ Cに加熱した。これに、重合触媒であるトリエチルアルミニウム(1.5mol/l)のトルエン溶液 0.62部と、t-ブタノールおよびメタノールでWC1を変性し、t-ブタノールとメタノールおよびタングステンのモル比が0.35:0.3:1とされたWC1溶液(濃度0.05mol/l)3.7部を加え、80 $^{\circ}$ Cで3時間加熱攪拌して、重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、重合体の固有粘度(η_{inh})は0.65であった。得られた重合体溶液Aの4,000部をオートクレーブに入れ、これにRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃の0.48部を加え、水素ガス圧を100kg/cm²、反応温度165 $^{\circ}$ Cの条件で3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液を冷却した後、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液を得た。この水素添加重合体溶液を大量のメタノール中で凝固させた後、乾燥させ、水素添加重合体(環状オレフィン系重合体)(以下「重合体A」という)を得た。

【0039】このようにして得られた水素添加重合体について、¹H-NMRを用いて水素添加率を測定したところ、99.9%であった。また、この重合体について、DSC法によりガラス転移温度(T_g)を測定したところ、170 $^{\circ}$ Cであった。また、この重合体について、GPC法(溶媒：テトラヒドロフラン)により、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)を測定したところ、120,000であった。

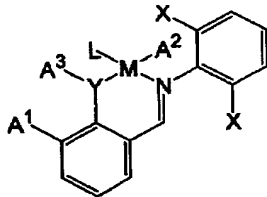
【0040】合成例2

不活性ガス雰囲気下において、オートクレーブ中に触媒として下記一般式(2)において、A¹およびA²がフェニル基、A³は無し、Lがトリフェニルホスフィン基、Xが-CH(C₆H₅)₂、Mがニッケル、Yが酸素原子である遷移金属錯体化合物の75マイクロモルを、ニッケルビスシクロオクタジエン150マイクロモルと共に入れ、全体の温度を10 $^{\circ}$ Cにした後、オートクレーブ内をエチレンで置換した。重合反応系の温度を10 $^{\circ}$ Cに保ち

ながら乾燥トルエン100mlを加え、エチレン圧 2.5×10^5 Paの条件下で、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセンの5.2g(22.4ミリモル)を加えて3時間重合反応処理したところ、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量が98,000の環状オレフィン系付加共重合体13gが得られた。このようにして得られた付加型重合体(以下「重合体B」という。)のガラス転移温度(Tg)をDSC法により測定したところ、280℃であった。

【0041】

【化3】



.....一般式(2)

【0042】実施例1

重合体Aから塩化メチレンを溶剤として用いて、厚さ100μmのキャストフィルムを作製し、これに、スパッタリング法により厚み0.1μmのITO層を形成させた。この透明導電フィルムの一部を用いて、接着性試験、熱収縮率を求めた。結果を表1にまとめた。また、この透明導電フィルムを用いて、エレクトロルミネッセンスパネルを以下のような手順で試作した。上記透明導電性薄膜上に、キノリノール錯体溶液を塗布した後、溶剤の除去処理を実施することにより、厚みが50nmの*

*エレクトロルミネッセンス層を形成させた。次いで、エレクトロルミネッセンス層上に、トリスキノリノラートアルミニウムよりなる厚みが60nmの電子輸送発光層を形成し、この電子輸送発光層上に、蒸着法によって厚みが100nmのマグネシウム/銀アロイ(重量比10:1)膜(陰極層)を形成させた。このようにして作製したエレクトロルミネッセンスパネルの評価結果を表1にまとめた。

【0043】実施例2

- 10 重合体Bからトルエンを溶剤として用いて、厚さ100μmのキャストフィルムを作製し、これに、スパッタリング法により厚み0.1μmのITO層を形成させた。この透明導電フィルムの一部を用いて、接着性試験、熱収縮率を求めた。結果を表1にまとめた。また、この透明導電フィルムを用いて、エレクトロルミネッセンスパネルを実施例1と同様の方法により試作した。このようにして作製したエレクトロルミネッセンスパネルの評価結果を表1にまとめた。

【0044】比較例1

- 20 プラスチックフィルムとして、厚さが188μmのポリエチレンテレフタレートフィルム〔東洋紡績(株)製; A4140〕を用いた他は、実施例1と同様の方法により、透明導電フィルム、エレクトロルミネッセンスパネルを作成した。これらの評価結果を表1にまとめた。

【0045】比較例2

プラスチックフィルムの代わりに、ガラス基板を使用した他は、実施例1と同様の方法により、ガラス基板のエレクトロルミネッセンスパネルを作成した。これらの評価結果を表1中に記す。

【0046】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
透明導電フィルム 接着性(剥離試験) 熱収縮率(%)	0 0.07	0 0.03	8 0.52	
エレクトロルミネッセンスパネル 耐久試験後	変化無し	変化無し	表示異常有り	変化無し
エレクトロルミネッセンスパネルの 表示の鮮やかさ	○	○	×	△

【0047】

【発明の効果】本発明の環状オレフィン系重合体をプラスチック基板として用いることにより、透明導電性薄膜

との密着性に優れ、熱収縮率が小さく、耐久性(耐熱性)に優れたエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB06 AB14 AB15 CA05
CA06 CB01 FA01
4F100 AA33A AK03B AR00A BA02
BA07 EH66A GB41 JA07B
JG01A JJ03 JK06 JM02A
JN01 JN01A YY00B
4J032 CA32 CA33 CA34 CA43 CA45
CB01 CB03 CC03 CG01
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA15Q
AA16Q AA17Q AA19Q AR05Q
AR09P AR11P AR22Q AS11Q
CA01 CA04 JA32

THIS PAGE BLANK (USE ~~FOR~~)